

Utilizando casca de coco quimicamente modificada para remoção de cobre (ii): estudo de cinética e mecanismo de adsorção

Test using chemically modified coconut shell for copper removal (ii): kinetics study and adsorption mechanism

Recebimento dos originais: 20/10/2018

Aceitação para publicação: 19/12/2018

Francisco Idelbrando Lima Rodrigues

Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: francisco.idelbrando@aluno.uece.br

Leonardo Félix Santiago

Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: leonardo.santiago@uece.br

José Eduardo da Silva

Licenciado em Química pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: jose.eduardo@aluno.uece.br

Sara Nóbrega Pacífico

Licenciada em Química pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: sarahpacifico97@gmail.com

Aline Sales Ferreira

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: alinesalees@hotmail.com

Emanuele Cândido Nonato

Licenciada em Química pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: emanuelenonato@gmail.com

Luiza Célia Melo

Doutora em Química pela Universidade Federal do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: celia.melo@uece.br

Daniel Siqueira Vieira

Graduando em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua Sólon Medeiros, S/N - Tauá - CE, Brasil

E-mail: danielsv@hotmail.com.br

Daniele Rodrigues de Lima

Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Federal do Ceará

Instituição: Universidade Federal do Ceará

Endereço: Campos do PICI - Bloco 932 - Fortaleza - CE, Brasil

E-mail: dany_rodri@hotmail.com

Vicente de Oliveira Sousa Neto

Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Rua José de Queiroz Pessoa, Nº 2554 - Planalto Universitário - Quixadá – CE, Brasil

E-mail: Vicente.neto@uece.br

RESUMO

Os metais pesados tornaram-se responsáveis pela poluição no ambiente, caracterizando assim um problema global. Um dos processos que tem se apresentado como alternativa viável para o tratamento de efluentes que contêm íons de metais pesados como Cu(II), Pb(II), Cr(II) e Zn(II) é a bioadsorção, por ser de baixo custo, torna-se uma alternativa ecológica por utilizar resíduos agrícolas, que normalmente seriam descartados no meio ambiente. Neste trabalho foi feito um estudo de cinética e mecanismo de difusão com soluções sintéticas de concentrações 100; 300 e 500 mg L⁻¹ de Cu(II), utilizando casca de coco modificada com ácido tartárico (CCAT). Foi empregada análise não linear com modelo de Ho e Elovich para o estudo cinético, e para estudo de difusão os modelos de Webber-Morris e Boyd.

Palavras-chave: Cobre(ii); Casca de coco; Bioadsorção.

ABSTRACT

Heavy metals have become responsible for pollution in the environment, thus characterizing a global problem. One of the processes that has been presented as a viable alternative for the treatment of effluents containing heavy metal ions such as cu(ii), pb(ii), cr(ii) and zn(ii) is biosorption because it is low cost, it becomes an ecological alternative by using agricultural waste, which would normally be disposed of in the environment. In this work a kinetic study and diffusion mechanism with synthetic solutions of concentrations 100; 300 and 500 mg l⁻¹ of cu(ii), using coconut shell modified with tartaric acid (ccat). Non-linear analysis with ho and elovich model was used for the kinetic study, and for diffusion study the webber-morris and boyd models.

Keywords: Copper (ii); Coconut shell; Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

A produção de resíduos contendo metais pesados tem causado uma série de graves problemas ambientais, e a presença destes íons em excesso nos corpos d'água é uma ameaça em potencial principalmente à saúde humana, à fauna e à flora, por serem tóxicos em níveis elevados (Johnson *et al*, 2002).

Muitas das atividades do setor industrial produzem metais tóxicos como resíduos, e o descarte incorreto desse material trazem grandes riscos à saúde humana e aos ecossistemas. Nesse aspecto a adsorção torna-se uma alternativa para reduzir a contaminação dos seres vivos e do ambiente, ela pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (Coelho, 2014).

A utilização dos resíduos industriais é limitada pela alta concentração de metais pesados como (Zinco, Níquel, Cobre, Chumbo e Crômio), há necessidade do desenvolvimento de processos que diluam a concentração destes metais e possam transformá-los em micronutrientes, não apresentando um efeito fitotóxico nas plantas (Tito *et al*, 2011).

Nesse aspecto a cinética considera os fenômenos de transferência de massa, o qual é um parâmetro importante nos estudos de adsorção, pois ela fornece o tempo de equilíbrio. Os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-segunda ordem (modelo de Ho) e equação de Elovich. O mecanismo de difusão do processo de adsorção é compreendido em suas etapas pelos modelos de Webber-Morris e Boyd, este último na etapa que engloba os tempos iniciais (Coelho, 2014).

A bioadsorção ocorre devido à presença de diversos grupos funcionais presentes nas biomassas (celulose, polioses, proteínas e lignina). Alguns exemplos de biomassa são casca de coco, sabugo de milho, bagaço de caju, serragem, entre outros. Na bioadsorção a espécie química que se deseja remover do meio aquoso é transferida para a superfície do adsorbente devido a uma favorável condição do meio, como pH, força iônica, e o tamanho da superfície (Sousa Neto, 2012).

Cerca de 280 mil hectares são cultivados com coqueiro no Brasil, distribuídos em quase todo o território nacional. Devido a sua grande disponibilidade, e por ser um material rico em lignocelulose é um bom bioadsorbente (Martins; Jesus Júnior, 2011; Sousa Neto, 2012). A casca do coco verde pode ser utilizada na remoção de íons Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) (Monteiro, 2009).

As modificações químicas aumentam a capacidade adsorptiva, e devem ser escolhidas em função da chamada compensação ambiental. Este conceito parte do princípio de que a modificação do adsorbente deve causar um impacto menor que o poluente que se deseja remover (Sousa Neto, 2012).

2 MATERIAL E MÉTODOS

O A casca de coco verde (*Cocos nucifera*) (CC) foi adquirida da comunidade de Mutuca no interior do município de Tauá-CE, passou por secagem, foi cortada em pequenos pedaços, triturada em liquidificador doméstico e peneirada. Em seguida foi tratada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 molar, depois foi tratada com solução de ácido tartárico 0,1M, foi seco em estufa a 60°C por 24h, originando a amostra CCAT.

As soluções e reagentes utilizados foram: água destilada, EDTA, murexida, tampão de amônia usando NH_4OH e NH_4Cl , tampão acetato usando CH_3COOH e CH_3COONa , além de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Foi empregado o método complexiométrico de titulação direta. Foi feita cinética de adsorção com 10 amostras nos tempos de: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 minutos.

Em cada amostra foi utilizado uma massa de 0,05 g de CCAT e um volume de 25 ml de solução sintética de 100; 300 e 500 mg L^{-1} de Cu(II). As amostras foram colocadas em um agitador orbital, passado o tempo foram filtradas, depois tituladas. Os dados obtidos foram aplicados a modelos cinéticos não lineares de Ho e de Elovich, a função erro utilizada foi a função qui-quadrada (χ^2). As condições experimentais foram: pH = 5.5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g L^{-1} , faixa granulométrica = 60-120 mesh, 150 rpm e 28°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da capacidade de adsorção no equilíbrio, parâmetro determinado pelo modelo de Ho, variou de 17 mg g^{-1} com solução de Cu(II) 100 mg L^{-1} para 46 mg g^{-1} com solução de Cu(II) 500 mg L^{-1} , isso ocorre pela competição crescente de íons, aumentando a diferença de potencial entre a solução e a superfície do adsorbente, na tabela 1 estão todos os dados referentes aos modelos cinéticos e os mecanismos de difusão. Outro parâmetro importante do modelo de Ho é a constante de velocidade da reação K_2 , para a menor concentração o valor da constante foi de $2,39 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, para maior concentração o valor foi de $1,03 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, especificando que as melhores condições para uma boa adsorção se dar quando a constante de velocidade diminui, correspondendo a uma maior fixação de poluente por mesma quantidade de massa. A figura 1 mostra os modelos cinéticos, sendo empregada análise não linear.

O modelo não linear de Elovich nos dá a informação de que em todos os experimentos temos um fenômeno de adsorção química, uma vez que se ajusta aos dados experimentais. À medida que a concentração cresce o valor de χ também cresce, isso indica mais afinidade do poluente, no caso os íons de Cu(II) com a superfície da amostra CCAT.

Quanto ao mecanismo de difusão, o modelo de Webber-Morris traz que para todas as faixas de concentrações analisadas, para os instantes acima de 2 minutos temos uma difusão intrafilme, nesse momento o filme já tem se formado, recobrando o material adsorbente, influenciando a transferência de massa da solução para o material sólido, que é a amostra CCAT. O modelo de Boyd permite identificar que para os instantes iniciais, assim que iniciam os experimentos, em todas as concentrações temos uma difusão intraporo, pois a regressão tende para a origem do gráfico, observar tabela 1. Nesse momento o filme ainda não foi formado, o trânsito de partículas se dar sem interferência do mesmo.

4 CONCLUSÃO

O estudo de adsorção mostrou que a amostra CCAT apresenta melhor desempenho a medida que a concentração cresce, que as melhores condições para o processo de adsorção se dão com valores cada vez menores da constante de Ho. Os parâmetros do modelo de Ho e de Elovich tiveram boa concordância com os dados experimentais sugerindo uma adsorção química. O estudo de mecanismo aplicando o modelo de Boyd sugere que o processo de adsorção envolve uma difusão intraporo. O material estudado obteve boa capacidade de adsorção e pode ser empregado como bioadsorbente alternativo, e de baixo custo, na remoção de íons poluentes de Cu(II). Segue estudos de adsorção utilizando mesmo bioadsorbente com outras modificações e com íons poluentes diferentes, como Zn(II) e Pb(II).

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a FUNCAP, ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da UECE (IC/UECE) e aos membros do Grupo de Pesquisa de Bioadsorção (GPBIO).

REFERÊNCIAS

- COELHO, G. F; JÚNIOR GONÇALVES, A. C; SOUSA, R. F. B; SCHWANTES. D; MIOLA, A. J; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.
- JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste management**, v.22, p. 471-480, 2002.

MARTINS, C. R.; JESUS JÚNIOR, L. A. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional- Panorama**. 2010. 1º Edição, Aracaju-SE, 2011.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação de potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. Dissertação: Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2009.

SOUSA NETO, V. de O. **Modificação química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. Tese: Engenharia Civil-Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2012.

TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C.; SOARES, A. L.S. Uso de bentonita na remediação de solos contaminados com zinco: Efeito na produção de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.15, n.9, p.917–923, 2011.

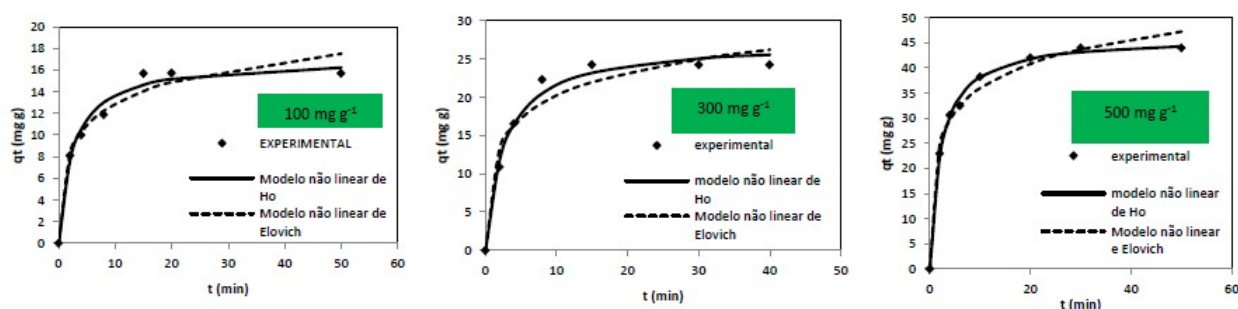


FIGURA 1: MODELOS NÃO LINEARES DE HO E ELOVICH, EMPREGANDO AMOSTRA CCAT, CONCENTRAÇÕES DE 100; 300 E 500 MG L⁻¹ DE CU(II).

TABELA 1: PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO E DOS MODELOS DE DIFUSÃO, EMPREGO DA ANÁLISE NÃO LINEAR.

ANÁLISE		NÃO	LINEAR	(MODELOS		MODELOS DE DIFUSÃO					
CINÉTICOS)											
MODELO						MODELO					
DE HO		K ₂	QE	QT	R ²	WEBER-M	KDI	C	D	R ²	
100	MG	2,39X10 ⁻²	17	16	0,99	0,018	100 MG L ⁻¹	3,02	3,78	3,29	0,99
300	MG	1,40X10 ⁻²	27	24	0,99	0,369	300 MG L ⁻¹	5,37	4,89	3,52	0,90
500	MG	1,03X10 ⁻²	46	44	0,99	0,115	I	8,39	14,24	3,21	0,96
							500 M	II	2,50	32,54	1,75
MODELO						MODELO					
DE		A	B	QT	R ²	BOYD	B	D		R ²	
ELOVICH											
100	MG	24	3,45X10 ⁻¹	16	0,99	0,457	100 MG L ⁻¹	0,19	6,83X10 ⁻⁵	0,93	
300	MG	45	2,30X10 ⁻¹	24	0,99	1,359	300 MG L ⁻¹	0,12	4,29X10 ⁻⁵	0,95	
500	MG	117	1,43X10 ⁻¹	44	0,99	0,581	I	0,12	4,37X10 ⁻⁵	0,98	
							500 M	II	0,07	2,45X10 ⁻¹	
UNIDADES DE MEDIDA:						UNIDADES DE MEDIDAS:					
K ₂ - G MG ⁻¹ MIN ⁻¹						KDI - MG G ⁻¹ MIN ⁻¹					
QE - MG G ⁻¹						C - MG G ⁻¹					
QT - MG G ⁻¹						D - CM ² G ⁻¹					
A - MG G ⁻¹ MIN ⁻¹											
B - G MG ⁻¹											